УДК 621.039.51;541.126

САМОРАСПРОСТРАНЯЮЩИЙСЯ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫЙ СИНТЕЗ ПОГЛОЩАЮЩИХ МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ ЯДЕРНЫХ ЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ УСТАНОВОК

В.И. Бойко, Д.Г. Демянюк, О.Ю. Долматов, Д.С. Исаченко, И.В. Шаманин

Томский политехнический университет
E-mail: demyanuk@phtd.tpu.ru

Установлена возможность получения методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза поглощающих материалов на основе B_4C для изготовления элементов систем управления и защиты ядерных энергетических установок. Исследованы режимы синтеза и технологические свойства материалов. Определены и реализованы способы доведения свойств материалов до уровня, требуемого в ядерных реакторах. Основу способов составляет модификация состава и формирование интерметаллического каркаса в структуре керамического материала.

Состояние исследований

Одним из важнейших функциональных компонентов ядерных энергетических установок (ЯЭУ) являются поглощающие элементы, предназначенные для управления цепной реакцией деления. В настоящее время в качестве поглотителей используются борсодержащие материалы, основным из которых является карбид бора (B_4C). Традиционно B_4C получают в режиме термического спекания при высоком давлении. К главным недостаткам метода спекания следует отнести высокие энергозатраты, сложность технологического оборудования для обеспечения высокого давления, а также ограниченные возможности управления свойствами конечного продукта [1].

Во многом указанных недостатков лишена одна из перспективных материаловедческих технологий – самораспространяющийся высокотемпературный синтез (СВС), основанный на способности ряда неорганических элементов и соединений вступать в экзотермическую реакцию, распространяющуюся по объему реакционной среды в волновом режиме.

Работы, проведенные в ТПУ, показали перспективность метода СВС при получении материалов, предназначенных для электрофизических установок различного назначения и ЯЭУ: взрывоэмиссионные катоды; пассивные аноды; материалы на основе борида вольфрама, предназначенные для защиты от потоков ионизирующего излучения, и ряд других материалов [2–5].

Техника и результаты экспериментов

Задачей настоящей работы было синтезировать поглощающий материал на основе карбида бора в режиме СВС. Получение указанного материала проводилось на лабораторном материаловедческом стенде, включающем установку для вакуумной сушки исходной шихты реагентов; трубчатую кварцевую печь, снабженную устройством для регулирования температуры до 1200 K, диагностическое оборудование – пространственно-распределенные термопары, выведенные на многоканальные запоминающие осциллографы.

В качестве исходных компонентов использовались промышленно изготовленные порошки бора и углерода (сажа). Дисперсность порошков бора и углерода составляет до 5,0 мкм и до 31 нм, соответственно. Исходная шихта готовилась по стехиометрическим соотношениям (78,3 мас. % бора – 21,7 мас. % сажи) из расчета на протекание экзотермической реакции:

$$4B+C \rightarrow B_4C$$

Исходные образцы представляли собой цилиндрические таблетки диаметром 30 и высотой 12...15 мм. В качестве основных операций, управляющих протеканием СВС, использовали: предварительный подогрев (температура варьировалась в пределах 300...700 K) и давление прессования исходных образцов (в пределах 0,98...2,45 МПа).

Эксперименты показали, что температура предварительного подогрева исходной шихты не оказывает существенного влияния на протекание процесса синтеза при всех рассмотренных значениях величины давления предварительного прессования. Таким образом, было установлено, что определяющее влияние на режимы СВС оказывает плотность образцов, то есть давление прессования.

Изучение режимов СВС исследуемой системы показало, что устойчивый режим распространения волны горения наблюдается в случаях, когда величина давления предварительного прессования составляет 1,37...1,57 МПа, что в экспериментах соответствует плотности исходных образцов 1,21...1,39 г/см^3 и выше. Однако, при давлении свыше 2,45 МПа (плотность более 2,17 г/см^3) имело место значительное увеличение плотности энергетического выхода, что приводило к термомеханическому разрушению образцов во время синтеза. Это связано с увеличением площади контакта частиц порошка при росте величины давления предварительного прессования. Установлено, что дальнейшее увеличение значений давления прессования исходных образцов приводит к нестационарности распространения волны горения. Так, при давлениях выше 3,9 МПа наблюдалась фрагментация волны горения по объему образца с последующим затуханием – горение в системе прекращалось. По-видимому, данный эффект обусловлен значительным ростом значения коэффициента теплопроводности системы и, как следствие, увеличением теплоотвода из предреакционного объема.

На рис. 1 приведена характерная термограмма горения системы В–С (величина давления предварительного прессования 1,5 МПа). В результате нагревания исходного образца до температуры около 1100 K на кромках торцов инициировалась волна горения, которая распространялась по объему образца. Геометрия фронта волны была близка к кольцевой. При этом температура процесса быстро росла, после чего стабилизировалась, и в течение 8...10 с горение осуществлялось практически в изотермическом режиме при температуре 1500...1600 K. После прохождения волны горения по объему образца, он остывал до температуры окружающей среды.

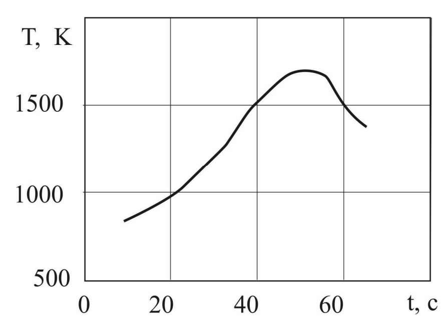


Рис. 1. *Термограмма горения системы В–С*

Эксперименты по получению керамических материалов на основе карбида бора показали, что протекание СВС во многом определяется условиями подготовки и проведения процесса синтеза. Можно предположить, что в структуре материалов, полученных при различных условиях, помимо основных фаз должны присутствовать и другие, образующиеся на основе исходных компонентов, участвующих в реакциях. Тем более, что большинство взаимодействий носит стадийный характер и напрямую зависит от температуры процесса, которая вследствие быстроты прохождения волны горения имеет немонотонное распределение по объему образца. В этой ситуации большой интерес представляет изучение фазового состава.

С целью определения фазового состава полученных в ходе синтеза материалов был проведен их рентгенофазовый анализ с использованием дифрактометра ДРОН-2.0 (излучение Cu_{K_α} – 1,54178 Å) при использовании селективно поглощающего бета-фильтра. Анализ проведен методом идентификации фаз по межплоскостным расстояниям с применением картотек эталонных веществ и расчетно-аналитическим методом – по диагностическим константам кристаллической решетки [6, 7].

Анализировались образцы с различными начальными условиями подготовки синтеза. Была установлена идентичность кристаллических фаз в составе всех исследуемых образцов. Основу структуры последних составляют B_2C_2, B_4C и B_2O_3. Кроме того, в малых количествах присутствуют не прореагировавшие исходные компоненты.

Таким образом, структура полученного материала являлась многофазной. Наличие в достаточно большом количестве метастабильной фазы B_2C_2 должно приводить к ухудшению эксплуатационных свойств материала в условиях воздействия мощных потоков ионизирующего излучения. Это, прежде всего, относится к прочностным свойствам, которые играют важную роль для реакторных материалов, когда вследствие воздействия потоков нейтронов и гамма-излучения они подвергаются высоким термомеханическим нагрузкам [8].

Возможным выходом из создавшегося положения могло бы стать использование разработанного метода модификации свойств конечного продукта, основанного на введении в исходную шихту реагентов реакционноспособных никель-алюминиевых добавок [9]. Необходимо отметить, что вводимые добавки должны отвечать ряду требований, основными из которых являются: ограниченное количество и детерминированный элементный состав, который не должен оказывать существенного влияния на ядерно-физические свойства конечного продукта. Система никель-алюминий удовлетворяет этим требованиям и характеризуются низкой температурой плавления при сравнительно большом тепловом эффекте реакции горения. Данная система не вносит значительных возмущений в нейтронно-физические параметры реакторов.

В качестве добавки использовалась стехиометрическая смесь никеля и алюминия (20 мас. % Al – 80 мас. % Ni), приготовленная из расчета на протекание реакции [10]:

$$2Al+4Ni \rightarrow Ni_3Al+NiAl.$$

В экспериментах варьировалось количество вводимой добавки. Было установлено, что протекание реакции СВС в системе В–С в присутствии добавок Ni–Al претерпело значительные изменения.

На рис. 2 приведена характерная термограмма процесса горения системы В–С с добавлением 10 мас. % Ni–Al. Подготовленный образец нагревается до температуры около 1000 K, после чего на кромках торцов образца инициируется волна горения, которая распространяется по поверхности. Прохождение волны горения создавало условие для протекания вторичной реакции в объеме образца. Температура, развиваемая в этом процессе, достигала ~2400 K. После окончания синтеза образец остывал до температуры окружающей среды. Проведенные эксперименты показали, что температура горения является сильной функцией количества никель-алюминиевой добавки. Так, при содержании в образце дополнительных компонентов более 10 мас. % наблюдается значительный рост температуры (до 2500...3000 K), а при 15...20 мас. % – термомеханическое разрушение образца в процессе синтеза для любой рассматриваемой стехиометрии никель-алюминиевой добавки вследствие избыточного теплового выхода совокупности реакций, протекающих в системе.

Исследование фазового состава показало, что использование добавок привело к получению практически однофазного продукта на основе кар-

бида бора при введении никель-алюминиевых смесей в количествах, не превышающих 15 мас. %.

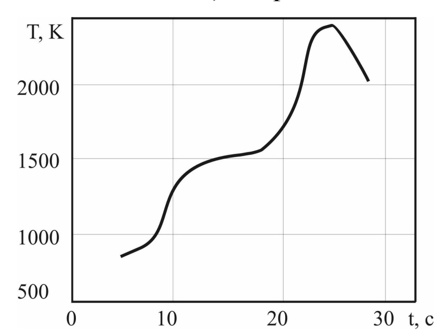


Рис. 2. *Термограмма горения системы на основе карбида бора при добавлении модификатора*

Были проведены эксперименты по определению пределов прочности на сжатие материалов на основе карбида бора. Эксперименты проводились на машине Амелера-Лаффона для цилиндрических образцов, полученных при вариации количества никель-алюминиевой добавки, которое изменялось в пределах до 50 мас. %. Было изготовлено по 30 образцов с разным массовым количеством никель-алюминиевого модификатора.

Так, при отсутствии NiAl, предел прочности на сжатие равен 28,2...30,3 МПа, при 10 % NiAl – 38,8...41,1 МПа, при 20% NiAl – 38,3...40,2 МПа и при 50 % NiAl – 27,1...31,7 МПа.

Анализ данных показал, что введение Ni–Al добавки приводит к увеличению предела прочности на сжатие при содержании до 17...20 %. При больших содержаниях предел прочности падает. Это можно объяснить тем, что введение модифицирующей добавки приводит к образованию в образце мелкозернистой структуры. Температура плавления образующихся алюминидов никеля ниже, чем температура, развиваемая при горении в системе B–C, а в ликвидной фазе модификатор препятствует образованию в системе крупнозернистой структуры. Т.о., при остывании образца в его объеме создается никель-алюминиевый каркас-матрицу, диспергированную включениями требуемых фазовых составляющих.

Зависимость предела прочности конечного продукта от количества модифицирующей добавки нелинейная. Таким образом, существуют оптимальные с точки зрения прочностных характеристик количества вводимой добавки (10...20 мас. %).

Установленный факт снижения предела прочности при введении большого количества никель-алюминиевой добавки (около 50 мас. %) может быть объяснен тем, при синтезе образца в его структуре, вероятно, образуются “побочные” фазы на основе Ni–B, Ni–C, Al–B, Al–C.

Заключение

Энергетический комплекс России в настоящее время находится в состоянии стагнации. В ближайшие двадцать лет уровень необходимого энергообеспечения может быть обеспечен на базе имеющихся энерготехнологий, включая ядерные, при условии ежегодного ввода в строй ядерного энергоблока установленной электрической мощности 1000 МВт. Через 10...15 лет уже будет ощущаться серьезный дефицит в качественно новых источниках энергии. Объективно можно ожидать прорыва новых технологий в наиболее наукоемких сферах человеческой деятельности, в число которых входит ядерная энергетика. В ближайшей перспективе предусматривается введение в строй высокотемпературных газоохлаждаемых реакторов, в которых будут использованы нетрадиционные технологические решения. В частности, новые материалы систем управления и защиты, обеспечивающие повышение безопасности. Материалы, полученные методом СВС, характеризуются предельно высокими допустимыми температурами эксплуатации, а также высокой радиационной стойкостью.

В данной работе методом СВС синтезированы поглощающие материалы на основе B_4C для элементов систем управления и защиты ядерных энергетических установок. Введение в исходную шихту реагентов модифицирующей никель-алюминиевой добавки изменяет динамику процесса горения, что позволяет обеспечить требуемый фазовый состав и, соответственно, эксплуатационные характеристики конечного продукта.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Справочник по электротермическим процессам / Б.И. Емлин, М.И. Гасик. – М.: Металлургия, 1978. – 288 с.
2. Boiko V.I., Dolmatov O.Yu., Shamanin I.V., Yushitsin K.V. High-current emitters synthesized by technological combustion // Instruments and Experimental Techniques. – 1993. – V. 36. – № 5. – P. 790–792.
3. Boiko V.I., Dolmatov O.Yu., Shamanin I.V., Kadlubovich B.E. A composite explosive emission cathode made from a metal ceramic with lanthanum and titanium borides // Instruments and Experimental Techniques. – 1995. – V. 38. – № 2. – P. 272–274.
4. Бойко В.И., Долматов О.Ю., Шаманин И.В., Нужин О.А. Направленный самораспространяющийся высокотемпературный синтез ряда взрывоэмиссионных металлокерамических материалов // Физика горения и взрыва. – 1996. – Т. 32. – № 1. – С. 58–65.
5. Демянюк Д.Г., Долматов О.Ю. Направленный синтез и использование нетрадиционных катодных материалов // Известия вузов. Физика. – 2000. – Т. 43. – № 5. – С. 24–29.
6. Горелик С.С., Расторгуев Л.Н., Скаков Ю.А. Рентгенографический и электронооптический анализ. – М.: Металлургия, 1970. – 107 с.
7. Нараи-Сабо И. Неорганическая кристаллохимия. – Будапешт: Изд-во АН Венгрии, 1969. – 504 с.
8. Гусев Н.Г., Кимель Л.Р., Машкович В.П., Пологих Б.Г., Суворов А.П. Защита от ионизирующих излучений. – М.: Атомиздат, 1969. – 471 с.
9. Demyanyuk D.G., Dolmatov O.Yu., Richkevitch M.P. Application of Self-propagating High-temperature Synthesis to High-current Electronics // International Journal of Self-propagating High-temperature Synthesis. – 2004. – V. 13. – № 2. – P. 183–192.
10. Итин В.И., Найбороденко Ю.С. Высокотемпературный синтез интерметаллических соединений. – Томск: Изд-во ТГУ, 1989. – 214 с.